

# EUROPEAN PATENT OFFICE

(1)

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002358963  
PUBLICATION DATE : 13-12-02

APPLICATION DATE : 01-06-01  
APPLICATION NUMBER : 2001166802

APPLICANT : NIPPON CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : YAMAZAKI NOBUYUKI;

INT.CL. : H01M 4/58 C01G 51/00 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM COBALT SYSTEM COMPLEX OXIDE, LITHIUM SECONDARY BATTERY  
POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium cobalt system complex oxide that has little drop of discharge voltage at the final stage of discharge and has excellent rate characteristics and has little deterioration of cycle characteristics even under repeated use at high voltage, when it is employed as a positive electrode active substance of a lithium secondary battery.

SOLUTION: The lithium cobalt system complex oxide is expressed by a formula,  $Li_xCo_{1-y-z}Zr_yMe_zO_{2-a}$ . In the formula, Me shows a metal element or a transition metal element other than Co and Zr which has atomic number of 11 and more, x is  $1.00 < x < 1.20$ , y is  $0 < y \leq 0.01$ , z is  $0 \leq z < 0.1$ , and a is  $-0.1 \leq a \leq 0.1$ .

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-358963

(P2002-358963A)

(43)公開日 平成14年12月13日 (2002.12.13)

(51)Int.CI'	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 01 M 4/58		H 01 M 4/58	4 G 04 8
C 01 G 51/00		C 01 G 51/00	A 5 H 02 9
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	C 5 H 05 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2001-166802(P2001-166802)	(71)出願人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(22)出願日 平成13年6月1日 (2001.6.1)	(72)発明者 米川 文広 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化 学工業株式会社電材研究部内
	(72)発明者 山崎 信幸 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化 学工業株式会社電材研究部内
	(74)代理人 100098682 弁理士 赤塚 寧次 (外1名)
	最終頁に続く

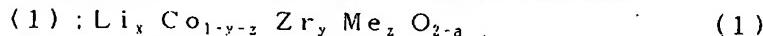
(54)【発明の名称】 リチウムコバルト系複合酸化物、リチウム二次電池正極活物質及びリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性が優れ、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特

性の劣化が少ないリチウムコバルト系複合酸化物を提供すること。

【解決手段】 本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、下記一般式



(式中、MeはCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、xは1.00 < x < 1.20、yは0 < y ≤ 0.01、zは0 ≤ z < 0.

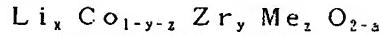
1. aは-0.1 ≤ a ≤ 0.1の値をとる。)で表されるものである。

開平5-67467号公報に記載されたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池も、サイクル特性が多少向上するもののこのために大幅に初期放電容量を低下させており、従って、高負荷時に十分な容量を確保することが困難であるという問題があった。

【0008】従って、本発明の目的は、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性が優れ、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特性の劣化が少ないリチウムコバルト系複合酸化物、これを含有する正極活物質及び該正極活物質を用いるリチウム二次電池を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者が鋭意検討した結果、上記問題点は、リチウムコバルト系複合酸化物の表面に  $ZrO_2$  がリチウムコバルト系複合酸化物と遊離して存在する等のように、リチウムコバルト系複合酸化物中に  $Zr$  が均一、且つ、適量に置換されていないことによるものであることとの知見を得た。そして、該知見に基づいて、リチウム化合物と、



(式中、MeはCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、xは $1.00 < x < 1.20$ 、yは $0 < y \leq 0.01$ 、zは $0 \leq z < 1$ 、aは $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。)で表されることを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物を提供するものである。

【0011】また、本発明は、前記リチウムコバルト系複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質を提供するものである。

【0012】また、本発明は、前記リチウム二次電池正極活物質を用いることを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、上記一般式(1)で表されるものである。式(1)中、MeはCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、上記一般式(1)で表されるリチウムコバルト系複合酸化物において必要により添加されCoの占めるサイトに置換するものである。本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物においてMeは、電池の破裂や液漏れ等に対する電池の安全性やサイクル特性を高めるために含有されるものである。このようなMeとしては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、イットリウム、モリブデン及びニオブ等が挙げられ、この中、アルミニウム又はニオブが上記電池の安全性能が高いため好ましい。本発明において、Meは、これらのうちの1種又は2種以上組み合わせて用い

コバルト化合物と、ジルコニア化合物と、必要によりさらにCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素Meの化合物とを含む混合物を焼成してリチウムコバルト系複合酸化物を得る際に、原料として反応性のよいジルコニア化合物を用い、また、原料の混合物をリチウム化合物とリチウム化合物以外の反応原料とが充分反応しうるようなLi、Co、Zr等を特定範囲内の量としたものとすると、得られるリチウムコバルト系複合酸化物は未反応の  $ZrO_2$  等が実質的に存在することなくCoの一部がジルコニア原子で均一に置換されて、一般式  $Li_x Co_{1-y-z} Zr_y Me_z O_{2-z}$  (式中、MeはCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、xは $1.00 < x < 1.20$ 、yは $0 < y \leq 0.01$ 、zは $0 \leq z < 0.1$ 、aは $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。)で表されるものとなり、これをリチウム二次電池の正極活物質として用いると、リチウム二次電池は放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性に優れ、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特性の劣化が少なくなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明は、下記一般式(1)；

(1)

ることができる。

【0014】上記一般式(1)においてxはリチウムコバルト系複合酸化物中のLiの割合を示し、通常 $1.00 < x < 1.20$ 、好ましくは $1.00 < x \leq 1.10$ である。

【0015】また、上記一般式(1)においてyはリチウムコバルト系複合酸化物中のZrの割合を示し、通常 $0 < y \leq 0.01$ 、好ましくは $0.001 \leq y \leq 0.05$ である。yが該範囲内にあると、該リチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池は、放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性が優れ、また、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特性の劣化が少ないリチウム二次電池となる。なお、yの下限値を0より大きい値とするのは、リチウムコバルト系複合酸化物が極微量のZrを含むと、Zrを含まないものやyが0.01を越えて含むものに比べて、放電容量を低下させることなく放電末期の放電電圧の低下を抑える等の電池性能が飛躍的に向上するためである。

【0016】また、上記一般式(1)においてzはリチウムコバルト系複合酸化物中のMeの割合を示し、通常 $0 \leq z < 0.1$ 、好ましくは $0 \leq z < 0.05$ である。zが該範囲内にあると、安全性やサイクル特性等の電池特性を改善できるため好ましい。

【0017】上記一般式(1)で表されるリチウムコバルト系複合酸化物は、 $\alpha-NaFeO_2$ 型構造を有するものである。すなわち、上記一般式(1)で表されるリチウムコバルト系複合酸化物は、 $\alpha-NaFeO_2$ 型構造において、NaのサイトにLi又は必要によりMe

は特に限定されないが、微細なものの方がより反応性が高いため好ましい。具体的には、有機ジルコニウム化合物の平均粒子径は、通常 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0027】上記コバルト化合物、リチウム化合物、ジルコニウム化合物及び必要により添加されるC<sub>o</sub>及びZ<sub>r</sub>以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素M<sub>e</sub>の化合物は、いずれも製造履歴は問わないが、高純度のリチウムコバルト系複合酸化物を製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものであることが好ましい。また、上記のコバルト化合物、リチウム化合物、ジルコニウム化合物、及び必要により添加されるC<sub>o</sub>及びZ<sub>r</sub>以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素M<sub>e</sub>の化合物は、それぞれ1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0028】上記混合物の調製方法としては、上記リチウム化合物、コバルト化合物、又は必要に応じて添加されるC<sub>o</sub>及びZ<sub>r</sub>以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素M<sub>e</sub>の化合物を、乾式又は湿式で混合する。このうち、製造が容易であるため乾式混合が好ましい。乾式混合の場合は、原料が均一に混合するようなブレンダーを用いることが好ましい。

【0029】上記混合物においては、C<sub>o</sub>とZ<sub>r</sub>とM<sub>e</sub>との合計モル数に対するL<sub>i</sub>のモル比M<sub>Li</sub> / (M<sub>C<sub>o</sub></sub> + M<sub>Z<sub>r</sub></sub> + M<sub>M<sub>e</sub></sub>) を、通常 $1 < M_{Li} / (M_{C_o} + M_{Z_r} + M_{M_e})$ 、好ましくは $1 < M_{Li} / (M_{C_o} + M_{Z_r} + M_{M_e}) < 1.2$ とする。ここで、M<sub>Li</sub>、M<sub>C<sub>o</sub></sub>、M<sub>Z<sub>r</sub></sub>及びM<sub>M<sub>e</sub></sub>は、それぞれL<sub>i</sub>、C<sub>o</sub>、Z<sub>r</sub>及びM<sub>e</sub>のモル数である。なお、本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物においてM<sub>e</sub>は任意成分であるため、上記混合物中にM<sub>e</sub>の化合物が含まれない場合には、M<sub>Li</sub> / (M<sub>C<sub>o</sub></sub> + M<sub>Z<sub>r</sub></sub> + M<sub>M<sub>e</sub></sub>) のM<sub>M<sub>e</sub></sub>は0である。また、M<sub>M<sub>e</sub></sub>が0である場合は、M<sub>Li</sub> / (M<sub>C<sub>o</sub></sub> + M<sub>Z<sub>r</sub></sub> + M<sub>M<sub>e</sub></sub>) は、 $1 < M_{Li} / (M_{C_o} + M_{Z_r} + M_{M_e}) < 1.05$ とすることが好ましい。上記混合物においてM<sub>Li</sub> / (M<sub>C<sub>o</sub></sub> + M<sub>Z<sub>r</sub></sub> + M<sub>M<sub>e</sub></sub>) が1以下であると、C<sub>o</sub>原子、Z<sub>r</sub>原子又は必要に応じて添加するM<sub>e</sub>原子を反応させるのに充分なL<sub>i</sub>源の絶対量が不足し、この結果、C<sub>o</sub>原子、Z<sub>r</sub>原子又はM<sub>e</sub>原子の酸化物が残存して、電池性能、特に放電容量が低下するため好ましくない。

【0030】また、上記混合物においては、C<sub>o</sub>のモル数に対するZ<sub>r</sub>のモル比M<sub>Z<sub>r</sub></sub> / M<sub>C<sub>o</sub></sub>を、通常 $0 < M_{Z_r} / M_{C_o} < 0.01125$ 、好ましくは $0.001 < M_{Z_r} / M_{C_o} < 0.005$ とする。M<sub>Z<sub>r</sub></sub> / M<sub>C<sub>o</sub></sub>が $0.01125$ 以上であると、焼成後のリチウムコバルト系複合酸化物にZ<sub>r</sub>O<sub>2</sub>が残存して、上記電池性能、特に放電容量が著しく低下するため好ましくない。

【0031】次に、混合物を焼成する。焼成条件としては、上記一般式(1)で表されるリチウムコバルト系複合酸化物を製造可能で、且つ、焼成後にジルコニウム化合物が残存したり副生成物が生成したりしない焼成温度

と焼成時間を適宜選択する。具体的な焼成条件としては、原料として有機ジルコニウム化合物を用いる場合には、一般的に無機ジルコニウム化合物に比べて融点が低く反応性が良いため、焼成温度を通常 $600 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $700 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ とし、焼成時間は通常 $3 \sim 10$ 時間、好ましくは $5 \sim 8$ 時間とすればよい。また、原料として無機ジルコニウム化合物を用いる場合には、焼成温度を通常 $600 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $800 \sim 1050^{\circ}\text{C}$ とし、焼成時間は、通常 $2 \sim 24$ 時間とする。焼成の雰囲気は、例えば、大気中、酸素雰囲気中又は不活性雰囲気中のいずれで行ってもよく、特に制限されない。また、上記焼成は必要により何度でも行うことができる。

【0032】焼成後は、焼成物を適宜冷却し、必要に応じ粉碎して本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物を得る。なお、粉碎は、焼成して得られるリチウムコバルト系複合酸化物がもろく結合したブロック状のものである場合等に適宜行うが、粉碎前でもリチウムコバルト系複合酸化物の粒子自体は上記特定の平均粒子径、BET比表面積を有するものである。本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、リチウムコバルト系複合酸化物と遊離した形でZ<sub>r</sub>O<sub>2</sub>が残存することがないため、放電末期でも放電電圧の低下が小さく、レート特性及びサイクル特性に優れる。

【0033】なお、従来のジルコニウム原子を含有するリチウムコバルト系複合酸化物では、ジルコニウムを添加しても、Z<sub>r</sub>O<sub>2</sub>やL<sub>i</sub><sub>2</sub>Z<sub>r</sub>O<sub>3</sub>が固溶せずに存在することが多く、このため、放電容量自体が低下するという問題があったが、本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物では、Z<sub>r</sub>がリチウムコバルト系複合酸化物中のC<sub>o</sub>サイトに均一に置換しており、Z<sub>r</sub>O<sub>2</sub>やL<sub>i</sub><sub>2</sub>Z<sub>r</sub>O<sub>3</sub>が実質的に存在しないため、上記レート特性等の電池性能が優れたものとなる。

【0034】本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、例えば、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなるリチウム二次電池の正極活物質として好適に使用できる。

【0035】本発明に係るリチウム二次電池正極活物質は、上記リチウムコバルト系複合酸化物を含むものである。正極活物質は、後述のリチウム二次電池の正極合剤、すなわち、正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要に応じてフィラー等とかなる混合物の一原料である。本発明に係るリチウム二次電池正極活物質は、上記リチウムコバルト系複合酸化物を含むため、他の原料と共に混合して正極合剤を調製する際に混練が容易であり、また、得られた正極合剤を正極集電体に塗布する際の塗工性が容易になる。

【0036】本発明に係るリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池正極活物質を用いるものであり、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解

トロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネット誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-ブロバンサルトン、プロピオニ酸メチル、プロピオニ酸エチル等の非プロトン性有機溶媒の1種の又は2種以上を混合した溶媒が挙げられる。

【0045】有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、リン酸エステルポリマー、イオン性解離基を含むポリマー、イオン性解離基を含むポリマーと上記非水電解液の混合物等が挙げられる。

【0046】無機固体電解質としては、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NiI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、硫化リン化合物等が挙げられる。

【0047】リチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBi}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム等の1種の又は2種以上を混合した塩が挙げられる。

【0048】また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ビリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-N-置換オキサゾリジノンとN,N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングルコール、ビロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホニアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリール化合物、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。本発明に係るリチウム二次電池の形状としては、例えば、ボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等のいずれの形状であってもよい。

【0049】 $\text{LiCoO}_2$ を用いたリチウム二次電池は、 $\text{LiCoO}_2$ 結晶の層状構造中の $\text{Li}^+$ の挿入により放電し、層状構造からの $\text{Li}^+$ の脱離により充電する。このため、電池の放電容量は脱挿入する $\text{Li}^+$ の量により

決定される。なお、 $\text{LiCoO}_2$ の層状構造は $\text{CoO}_2$ の層間に $\text{Li}^+$ が柱になって支えているものとみなせるが、従来の $\text{LiCoO}_2$ を用いたリチウム二次電池は、充電の際、柱たる $\text{Li}^+$ が脱離して層状構造が変形し易い不安定な状態をとるため、その後に放電して $\text{Li}^+$ を挿入しても層状構造に修復不能な欠陥が生じ易い。このため、 $\text{LiCoO}_2$ を用いたリチウム二次電池は、充放電サイクルを経ると放電容量が徐々に低下し易く、この結果サイクル特性が低くなり易かった。また、 $\text{Li}^+$ の脱挿入は $\text{LiCoO}_2$ 結晶の表面から行われるため、層状構造中の $\text{Li}^+$ の結晶表面への拡散速度がレート特性を決定する一つの要因となっている。従来の $\text{LiCoO}_2$ を用いたリチウム二次電池は、層状構造に崩壊が生じて見掛け上の $\text{Li}^+$ の拡散速度が低下してレート特性が低下し易かった。さらに、高電圧で充電すると低電圧の場合よりも $\text{Li}^+$ がより多く抜き出され、 $\text{LiCoO}_2$ の層状構造がより崩壊し易くなるため、従来の $\text{LiCoO}_2$ を用いたリチウム二次電池は、高電圧で可逆的に充放電を繰り返すことが難しかった。

【0050】本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、上記一般式(1)で表されるような特定のものであるため、リチウム二次電池の正極活物質として $\text{Li}^+$ の脱挿入が行われても層状構造の崩壊等が起こり難い。従って、本発明に係るリチウム二次電池は、電池性能、特に放電末期の放電電圧の低下が少なく、レート特性に優れ、4、5V以下の高電圧下であってもサイクル劣化の少ないリチウム二次電池となる。

【0051】本発明に係るリチウム二次電池は、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ、液晶テレビ、バックアップ電源、電気シェーバー、メモリーカード、ビデオムービー等の電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器等の民生用電子機器に使用される。

### 【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 【0053】実施例1

$\text{Co}_3\text{O}_4$ （平均粒子径2μm）41g、 $\text{Li}_{1.001}\text{Co}_{0.999}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_{2.001}$ （平均粒子径1μm）0.06gを秤量し、乾式で十分に混合し、混合物を得た。該混合物における $\text{Li}^+$ のモル比等を表1に示す。次に、該混合物を1000°Cで5時間焼成した。得られた焼成物を粉碎、分級して $\text{Li}_{1.001}\text{Co}_{0.999}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_{2.001}$ で表されるリチウムコバルト系複合酸化物を得た。物質の同定は、X線回折法により行った。該リチウムコバルト系複合酸化物の物性等を表2に示す。得られたリチウムコバルト系複合酸化物を、リチウムコバルト系複合酸化物91重量%、黒鉛粉末6重量%及びポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合

	焼成後に得られた物質	平均粒子 径 ( $\mu\text{m}$ )	B E T 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
実施例1	$\text{Li}_{1.001}\text{Co}_{0.999}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_{2.001}$	6.5	0.39
実施例2	$\text{Li}_{1.002}\text{Co}_{0.998}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_{2.002}$	7.2	0.35
実施例3	$\text{Li}_{1.006}\text{Co}_{0.995}\text{Zr}_{0.006}\text{O}_{2.006}$	6.9	0.36
実施例4	$\text{Li}_{1.001}\text{Co}_{0.999}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_{2.001}$	6.8	0.36
比較例1	$\text{LiCoO}_2$	7.3	0.38
比較例2	混合物A* <sup>1</sup>	6.2	0.42
比較例3	混合物B* <sup>2</sup>	4.8	0.53
比較例4	混合物C* <sup>3</sup>	5.1	0.49

\* 1 混合物A : Zr置換LiCoO<sub>2</sub>、未反応ZrO<sub>2</sub> 及び未反応Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の混合物

\* 2 混合物B : Zr置換LiCoO<sub>2</sub>、LiZrO<sub>3</sub> 及び未反応ZrO<sub>2</sub> の混合物

\* 3 混合物C : Zr置換LiCoO<sub>2</sub>、未反応ZrO<sub>2</sub> 及び未反応Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の混合物

【0059】

【表3】

	放電容量(mAh/g)				放電容量 の比 2C/0.2C
	0.2C	0.5C	1C	2C	
実施例1	161.3	158.1	148.6	129.3	80.2 %
実施例2	161.5	157.6	150.2	131.5	81.4 %
実施例3	160.3	155.3	147.1	132.6	82.7 %
実施例4	161.2	157.9	150.4	130.3	80.8 %
比較例1	162.1	158.5	150.2	113.7	70.1 %
比較例2	149.8	145.3	121.5	100.9	67.4 %
比較例3	147.5	143.1	121.1	99.8	67.7 %
比較例4	141.3	139.2	122.3	97.5	69.0 %

【0060】

【表4】

$\text{Co}_3\text{O}_4$ 、未反応 $\text{ZrO}_2$ 及び未反応 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の混合物（混合物A）を得た。物質の同定は実施例1と同様に行つた。混合物Aの物性等を表2に示す。また、X線回折法により $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線で $\text{ZrO}_2$ に起因する $2\theta=28^\circ$ 近傍の回折強度を求め、絶対検量線法により $\text{ZrO}_2$ の残存量を測定したところ、 $\text{ZrO}_2$ は1.7重量%であった。混合物AのX線回折図を図2に示す。なお、図2中、 $2\theta=28^\circ$ 、 $31^\circ$ 及び $37^\circ$ 近傍の□が付されたピークは、 $\text{ZrO}_2$ のピークを示す。混合物Aを、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、放電末期の放電電圧の低下の度合い、レート特性及びサイクル特性を調べた。レート特性の結果を表3及び表4に、サイクル特性の結果を表5に示す。

## 【0067】比較例3

$\text{Co}_3\text{O}_4$ （平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ）41g、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ （平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ）19.8g及び $\text{ZrO}_2$ （平均粒子径 $1\mu\text{m}$ ）1.31gを秤量し、乾式で十分に混合し、混合物を得た。該混合物における $\text{Li}$ のモル比等を表1に示す。次に、該混合物を $1000^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。得られた焼成物を粉碎、分級して $\text{Zr}$ 置換 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiZrO}_3$ 及び未反応 $\text{ZrO}_2$ の混合物（混合物B）を得た。物質の同定は実施例1と同様に行つた。混合物Bの物性等を表2に示す。また、比較例2と同様にして $\text{ZrO}_2$ の残存量を測定したところ、 $\text{ZrO}_2$ は2.5重量%であった。混合物BのX線回折図を図3に示す。なお、図3中、 $2\theta=28^\circ$ 、 $31^\circ$ 及び $37^\circ$ 近傍の□が付されたピークは、 $\text{ZrO}_2$ のピークを示す。混合物Bを、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、放電末期の放電電圧の低下の度合い、レート特性及びサイクル特性を調べた。レート特性の結果を表3及び表4に、サイクル特性の結果を表5に示す。

## 【0068】比較例4

$\text{Co}_3\text{O}_4$ （平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ）41g、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ （平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ）19g及び $\text{ZrO}_2$ （平均粒子径 $1\mu\text{m}$ ）3.75gを秤量し、乾式で十分に混合し、混合物を得た。該混合物における $\text{Li}$ のモル比等を表1に示す。次に、該混合物を $1000^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。得られた焼成物を粉碎、分級して $\text{Zr}$ 置換 $\text{LiCoO}_2$ 、未反応 $\text{ZrO}_2$ 及び未反応 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の混合物（混合物C）を得た。物質の同定は実施例1と同様に行つた。混合物Cの物性等を表2に示す。また、比較例2と同様にして $\text{ZrO}_2$ の残存量を測定したところ、 $\text{ZrO}_2$ は7.1重量%であった。混合物Cを、実施例1と同

様にしてリチウム二次電池を作製し、放電末期の放電電圧の低下の度合い、レート特性及びサイクル特性を調べた。レート特性の結果を表3及び表4に、サイクル特性の結果を表5に示す。

【0069】表3～表5の結果より、実施例1～4で得られるリチウムコバルト系複合酸化物は、高電圧下での充放電サイクル特性が優れることが分かる。これは、 $\text{Zr}$ 原子が $\text{LiCoO}_2$ に均一に固溶し $\text{ZrO}_2$ が残存しないため、 $\text{Li}$ を引き抜いた時に $\text{LiCoO}_2$ の層状構造が崩壊するのを防ぐからであると推測される。一方、比較例1～4は、重量当たりの放電容量が低く、レート特性やサイクル特性があまり改善されていないことが分かる。これは、 $\text{Zr}$ 原子が $\text{LiCoO}_2$ に均一に固溶しているものの $\text{ZrO}_2$ が残存しているため、残存 $\text{ZrO}_2$ の量だけ、重量当たりの放電容量が低下しているからであると推測される。また、図4の結果より、実施例1のリチウムコバルト系複合酸化物は、ジルコニウム化合物を無添加の比較例1のものに比べ放電カーブ末期にはっきりとした肩が見られ、放電の最後まで高電圧を維持していることが分かる。

## 【0070】

【発明の効果】本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、ジルコニウム原子がリチウムコバルト系複合酸化物粒子内部まで、均一に固溶したりチウムコバルト系複合酸化物であり、このリチウムコバルト系複合酸化物をリチウム二次電池の正極活性物質として用いると、放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性に優れ、さらに、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特性の劣化が少ないリチウム二次電池が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3のリチウムコバルト系複合酸化物のX線回折図である。

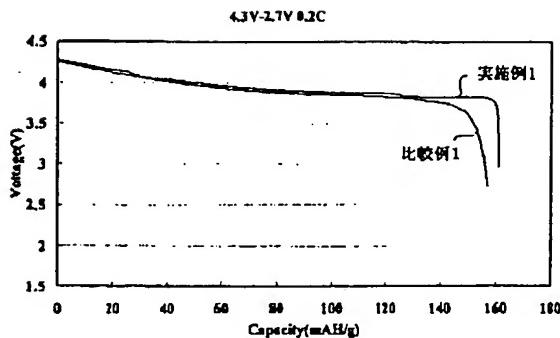
【図2】比較例2のリチウムコバルト系複合酸化物のX線回折図である。

【図3】比較例3のリチウムコバルト系複合酸化物のX線回折図である。

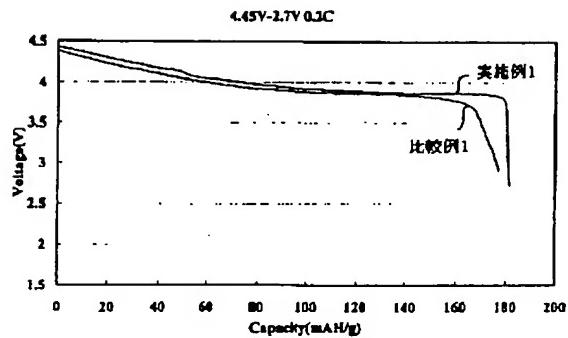
【図4】実施例1及び比較例1のリチウムコバルト系複合酸化物を正極活性物質として作成したリチウム二次電池の放電特性を示す図である。

【図5】実施例1及び比較例1のリチウムコバルト系複合酸化物を正極活性物質として作成したリチウム二次電池の放電特性を示す図である。

【図4】



【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成14年6月4日(2002. 6. 4)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0015】また、上記一般式(1)においてyはリチウムコバルト系複合酸化物中のZrの割合を示し、通常 $0 < y \leq 0.01$ 、好ましくは $0.001 \leq y \leq 0.05$ である。yが該範囲内にあると、該リチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム2次電池は、放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性が優れ、また、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特性の劣化が少ないリチウム二次電池となる。なお、yの下限値を0より大きい値とするのは、リチウムコバルト系複合酸化物が極微量のZrを含むと、Zrを含まないものやyが0.01を越えて含むものに比べて、放電容量を低下させることなく放電末期の放電電圧の低下を抑える等の電池性能が飛躍的に向上するためである。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0048】また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、二トロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-N-置換オキサゾリジノンとN,N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリール化合物、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。本発明に係るリチウム二次電池の形状としては、例えば、ボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等のいずれの形状であってもよい。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB05 AC06 AD04 AE05  
AE08  
5H029 AJ05 AK03 AL06 AL12 AM03  
AM04 AM05 AM07 DJ16 HJ02  
HJ05 HJ07  
5H050 AA02 AA07 BA17 CA08 CB07  
CB12 EA10 EA24 FA17 HA02  
HA05 HA07